

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-345841

(43)Date of publication of application : 27.12.1993

---

(51)Int.Cl.

C08L 23/02  
C08L 33/10  
C08L 53/02

---

(21)Application number : 04-181777

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1992

(72)Inventor : OGAWA ATSUHISA  
TAKAMATSU HIDEO

---

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the thermoplastic resin composition excellent in flexibility and weather resistance and good in appearance characteristic.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises (A) a polyolefinic resin, (B) the hydrogenated product of a thermoplastic block copolymer composed of a block comprising an aromatic vinyl monomer and a block comprising an isoprene and/or butadiene, (C) an acrylic resin, (D) a hydrocarbon-based softening agent, and (E) the hydrogenated product of a thermoplastic block copolymer composed of a block comprising an aromatic vinyl monomer and a block comprising isoprene and/or butadiene and having the polymer of an acrylic monomer on side chains in amounts of 100 pts.wt., 10-300 pts.wt., 10-300 pts.wt., 0-500 pts.wt., and 0-50 pts.wt., respectively.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345841

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	LCN	7107-4 J		
33/10	LJB	7921-4 J		
53/02	LLY	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-181777

(22)出願日 平成4年(1992)6月16日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ  
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 小川 敦久  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72)発明者 高松 秀雄  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリオレフィン系樹脂(A)、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物(B)、アクリル系樹脂(C)、炭化水素系柔軟化剤(D)、および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物(E)の各成分を、A成分100重量部、B成分10～300重量部、C成分10～300重量部、D成分0～500重量部、E成分0～50重量部の量で含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) : ポリオレフィン系樹脂100重量部、

(B) : 芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物10～300重量部、

(C) : アクリル系樹脂10～300重量部、

(D) : 炭化水素系柔軟化剤0～500重量部、および

(E) : 側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物0～50重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】柔軟性、外観特性に優れる樹脂として、従来より、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が知られており、広く市販され、実用に供されている。その用途分野を例示するならば、自動車の内装部品、バンパー、家電製品のハウジング等の用途があげられる。これらの樹脂と比べてスチレンーブタジエン、スチレンーイソプレンブロック共重合体の水添物等のポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、機械的物性、柔軟性、及び加工性に優れ、またその分子鎖内に含まれる不飽和二重結合を水添して用いることで耐熱性を向上させることができ、前述の用途についての使用が広がっている。このポリスチレン系熱可塑性エラストマーについては、例えば特開昭59-31541号公報等にポリオレフィン系樹脂、炭化水素系柔軟化剤等を配合した組成物が提案されている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂組成物は他のポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等の樹脂を主体とする組成物に比べ、柔軟性には優れるものの、成形物の表面肌つや等に劣る欠点がある。また、ポリオレフィン系樹脂組成物に比べると着色性は優れるが、樹脂自体が極性基を持たないことから塗装性に対して不満がある。

【0003】そこで表面特性を改良する目的でポリスチレン系熱可塑性エラストマーにポリエチレン、ポリプロピレンなどを配合する方法が行われているが、外観は改良されるものの低温特性が不足する。さらにこれを改良したポリプロピレン系ブロック共重合体を配合した組成物(特開昭61-14248号公報等)が提案されており、この方法により表面、外観の特性は向上するが耐候性において不満が生ずる。

【0004】これらの熱可塑性樹脂組成物に対して、アクリル系樹脂はその特長である透明性、発色性、耐候性、表面硬度などの表面特性等を生かして各種材料に用いられている。特に発色性の良い耐候性樹脂として、屋外で使用されることも多く、蛍光灯カバー、自動車のリアパネルなどの透明感のある材料などに利用されている。また加熱すると分解して単量体になるために、リサイクル性のある材料としての研究も行われている。しかしながら、アクリル系樹脂は一般に柔軟性、低温特性に乏しく、これらの欠点を改良する目的で多くの研究がなされている。

【0005】本発明は、ポリオレフィン系樹脂組成物とポリスチレン系飽和熱可塑性エラストマーを主成分としてなる樹脂組成物に対してアクリル系樹脂を配合し、前述の問題点を解決せんとするものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかして本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ブロック共重合体の水添物、アクリル系樹脂、炭化水素系柔軟化剤から構成される、柔軟性、耐候性に優れ、かつ良好な機械的物性、外観特性を有する新規な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記課題は、

(A) : ポリオレフィン系樹脂100重量部、

(B) : 芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物10～300重量部、

(C) : アクリル系樹脂10～300重量部、

(D) : 炭化水素系柔軟化剤0～500重量部、および

(E) : 側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物0～50重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物、により解決されることが見出された。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

## (i) ポリオレフィン系樹脂

本発明において、(A)成分として用いられるポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるオレフィンモノマーの単独重合体、あるいはエチレンープロピレンランダムコポリマー、エチレンープロピレンブロックコポリマーなどの2種以上の単量体からなる共重合体などが挙げられる。目的とする用途に対し、1種類のポリオレフィン系樹脂の使用に限定されず、場合により2種類以上のポリオレフィン系樹脂を併用しても差し支えない。

## (ii) 熱可塑性ブロック共重合体の水添物

(B)成分として用いられる熱可塑性ブロック共重合体の水添物は、芳香族ビニル単量体からなるブロック

(a)と、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロック(b)とから構成される。ここで用いられる芳香族ビニル単量体はスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどであり、これらは単独で、もしくは2種以上を組み合わせで使用することができる。芳香族ビニル単量体からなるブロック(a)は、数平均分子量が3000~8000の範囲にあることが好ましい。また該ブロック(a)はブロック(b)との合計重量に対する割合で10~60重量%の範囲にあることが好ましく、このことにより(B)成分である熱可塑性ブロック共重合体の水添物の熱可塑性が保持される。

【0009】ブロック(a)のセグメント数については任意に決定することができるが、これがあまり大きい場合は製造工程が複雑になるために好ましくなく、また1~5程度の少ないセグメント数であっても十分な性能を発揮でき、生成物の物性においてもなんら問題を生じない。

【0010】イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロック(b)は数平均分子量が20000~200000の範囲にあることが好ましく、これにより(B)成分である熱可塑性ブロック共重合体の水添物の熱可塑性が保持される。ブロック(b)の数平均分子量が上記の範囲を越えて大きいと、(B)成分である熱可塑性ブロック共重合体の水添物が流動性を損なうため、好ましくない。

【0011】ブロック(b)において、イソプレンとブタジエンはそれぞれ単独で用いることも、または両者を任意の比率で共重合させることもでき、この場合ランダム、及びブロックのどちらの構造でも目的に合わせて使用することができる。またこのブロックの耐熱、耐候性を向上させるために水添を行うが、ガラス転位温度がほとんど変化しないために熱可塑性のエラストマーの性質を保持することができる。望む耐熱性、耐候性を満足させるために、水添率は70%以上であることが好ましい。

【0012】(B)成分の熱可塑性ブロック共重合体の水添物は、以上に述べたような要件を満たすことにより初めて(A)と(C)の各成分に対する混和性が得られ、熱可塑性樹脂組成物とした場合に目的とする良好な機械的強度が得られる。

【0013】熱可塑性ブロック共重合体の水添物を合成する方法は、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによりポリマーを得、ついでこれを水添することによって得られる。例えば、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウムなどのアニオン重合開始剤を用いてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素化合物、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物を溶媒に

用いて30から60℃の温度条件下で、芳香族ビニル単量体をアニオン重合させることによりリビングポリマーを製造し、続いてイソプレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に滴下してブロック共重合を行い、場合によってはさらに再び芳香族ビニル単量体を系内に滴下してブロック共重合体を製造する。この操作を繰り返すと、所望のセグメント数を有するリビングポリマーを製造することができる。こうして得られたリビングポリマーを、1, 2-ジブプロモエタン、1, 4-ジブプロモブタン、1, 4-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン化合物や、四塩化錫などの錫化合物などによってカップリング処理することでも多セグメントのブロック共重合体を得ることができる。あるいは重合開始剤に1, 4-ジリチオブタン、ジリチオナフタレンなどの2官能性アニオン重合開始剤を用いると、共役ジエン系単量体、続いて芳香族ビニル単量体の順に添加することでトリブロック共重合体が製造される。またこの操作を繰り返すことで多セグメントのブロック共重合体を製造することができる。重合を行う際に、共触媒としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリンなどのアミン類等ルイス塩基を、重合触媒の金属カチオンのモル数に対して概ね0.1~1000倍の範囲で用いた場合は、イソプレン及び／又はブタジエンからなるブロックセグメントのミクロ構造が変化し、ビニル結合を含有するようになる。このビニル構造単位が40%以上になると室温付近にガラス転位温度を持つようになり、室温付近での制振性能を付与することができる(特開平2-102212号公報)。そして、所望の分子量に達したところでアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合を停止する。

【0014】続いて、得られた共重合体を水添することで熱可塑性ブロック共重合体の水添物を製造する。水添触媒としては均一系触媒、または不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒を用いる場合、有機遷移金属触媒(例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルトなど)とアルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属のアルキル化物との組合せによるチーグラー触媒などを、水添に供される重合体の二重結合当り0.01~0.1mol%程度使用する。水添反応は常温~150℃、常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器中に酸性の水を加え、激しく攪拌させることで水添触媒を水中に溶解させる。相分離している2相のうちの水相を除去し、さらに溶媒を留去することで、目的

の熱可塑性ブロック共重合体の水添物を得る。

【0015】不均一触媒を用いる場合、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金などを単独もしくはこれらをシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭などに担持して用い、その量は重合体重量に対して0.5~10重量%が適当である。これを重合反応液に加える。また、この際、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類も混合溶媒として用いることができる。水添反応は常温~250℃、常圧~200kg/cm<sup>2</sup>の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器から反応生成物を取り出し、触媒を濾別し、得られた濾液から溶媒を留去することで、目的の熱可塑性ブロック共重合体の水添物を得る。

#### (iii) アクリル系樹脂

(C)成分として用いられるアクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を少量共重合させた共重合体である。共重合成分としては、アクリル酸、アクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸金属塩、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル類、酢酸ビニルなどの酢酸エステル類、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸モノ、及びジアルキルエステル類、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド類などが挙げられ、これらは1種以上を任意の組合せで、かつ任意の比率で使用することができる。メタクリル酸メチルとの共重合比率は、アクリル樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、具体的には0.01~30重量%程度の使用が可能である。

#### (iv) 炭化水素系柔軟化剤

(D)成分として用いられる炭化水素系柔軟化剤は、プロセスオイルなどに代表される炭化水素油、ポリブテンオリゴマー、ポリイソブテンオリゴマーなどに代表されるポリオレフィン系柔軟化剤などであり、これら柔軟化剤についても単独での使用、あるいは2種以上の組合せでの使用が可能である。

(v) 側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する熱可塑性ブロック共重合体の水添物

この(E)成分は、側鎖のアクリル系単量体の重合物(E1)が(C)成分に対する親和性が高く、主鎖の芳

香族ビニル単量体からなるブロックとイソプレン及び/又はブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物(E2)が(A)成分及び(B)成分に対する親和性が高いことから、相溶化剤としての効果を持つものである。

【0016】(E)成分中の(E1)成分は、(C)成分について述べたのと基本的に同様のポリマーであり、メタクリル酸メチルの単独のポリマー、あるいはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を少量共重合させたコポリマーである。共重合成分としては(C)成分で使用されるのと同様の共重合単量体の1種以上を任意の組合せでかつ、任意の比率で使用することができるが、(C)成分になるべく近い組成のものが好ましい。

【0017】主鎖である(E2)成分は、(B)成分について述べたのと同様の方法で製造され、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによって合成された(B)成分に類似なポリマーを水添して得られる。その構造は、(E)の芳香族ビニル単量体からなるブロックが(B)成分の芳香族ビニル単量体からなるブロック(a)と、さらに(E)のイソプレン及び/又はブタジエンからなるブロック(b)と類似であることが好ましい。また70%以上水添することにより耐熱性、耐候性に優れ、かつ(B)成分と類似の分子構造を有することにより相溶化効果において優れる。さらには(E2)成分の各ブロックセグメント数が2、あるいは3である場合に相溶化、さらには製造コストの面において最も効果が発揮される。

【0018】また、(E)成分中の(E1)成分と(E2)成分の比率は任意に決定できるが、相溶化剤としての効果をより明確にするにはより近い成分比率が良く、具体的には(E1)/(E2)(重量比)で25/75~75/25の範囲が好ましい。

【0019】(E)成分は現在までに種々の合成方法が提案されていて、それらの中から任意の方法を選択することができるが、基本的には(E1)からなる成分と、(E2)からなる成分を化学的に結合させて得られる。

例えば、(1):(E2)成分の存在下にて、過酸化剤などを触媒として用いて水素引き抜きなどによるラジカル反応により、(E1)成分を構成する単量体を(C2)成分の側鎖にグラフト重合する方法、(2):(E1)成分ポリマーの分子鎖の末端に反応性二重結合を導入し、(E2)成分中の残存二重結合への付加反応や、ラジカル的な水素引き抜き反応によって(E1)成分ポリマーの分子鎖の末端を結合させる方法、(3):(E2)成分に二塩基性酸無水物などの官能基を導入してカルボン酸変成したものと、(E1)成分の分子鎖の末端に水酸基又は、一級もしくは二級のアミノ酸などの活性水素基を導入したポリマーを反応させる方法などが知ら

れている。

【0020】これらのどの方法を用いても、製造される(E)成分としての必要条件を満たすことができるが、特にその相溶化効果を高めるためにグラフトポリマーの分子構造をより細かくコントロールすることが重要である。(E1)、(E2)各原料成分の分子量、分子量分布、官能基含有量などを把握することにより反応率、分岐側鎖成分の含有量などを決定することができ、

(A)、(B)、(C)の組合せに対してより適切な(E)成分の設計ができる。以上の観点から、上記(3)に挙げた製造法が最も好適である。

【0021】(3)の製造方法を以下に述べる。(E2)成分は(B)成分の製造方法の詳細で述べた方法と同様の方法で製造され、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによって合成された(B)成分に類似なポリマーを水添して得られる。その構造は、(E)の芳香族ビニル単量体からなるブロックが(B)成分の芳香族ビニル単量体からなるブロック(a)と、さらに(E)のイソプレン及び/又はブタジエンからなるブロックが(B)成分のイソプレン及び/又はブタジエンからなるブロック(b)と同じあるいは類似な分子量であることが好ましい。また70%以上水添することにより耐熱性、耐候性に優れ、かつ(B)成分と類似の分子構造を有することにより相溶化効果において優れる。さらには(E2)成分の各ブロックセグメントの構成は2成分、あるいは3成分である場合に相溶化、さらには製造コストの面において効果が発揮される。このようにして得られた(E2)成分と、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの二塩基性不飽和酸無水物とを、必要に応じてトルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒中で、さらに必要に応じてベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ(tertブチル)パーオキサイドなどの過酸化触媒を(E2)成分に対して0.01~1重量%添加して、常温~200℃、1~100時間攪拌して反応させることにより(E2)成分のカルボン酸変性物が得られる。

【0022】一方(E1)成分の分子鎖の末端に水酸基、又は一級もしくは二級のアミノ基などの活性水素基を導入する方法として、例えば次のような方法を例示することができる。ここで用いられる(E1)成分は、

(C)成分について述べたのと同様のポリマーであり、メタクリル酸メチルの単独ポリマー、あるいはメタクリル酸メチルを主成分とし、これに(C)成分で使用されるのと同様の共重合性を有する単量体を少量共重合させたコポリマーである。このメタクリル酸メチルと共重合される単量体は、その1種以上を任意の組合せで、かつ任意の比率で使用することができるが、(C)成分になるべく近い組成であることが好ましい。酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトンなどの飽和力

ルボニル化合物、トルエン、キシレンなどの炭化水素化合物を必要に応じて溶媒として用い、メタクリル酸メチルの単独、あるいはメタクリル酸メチル及びこれと共重合性を有する単量体を、チオール化合物(末端に水酸基を導入するのであれば2-ヒドロキシエタンチオールなどのヒドロキシル基含有チオール化合物、アミノ基を導入するのであれば2-アミノエタンチオールなどのアミノ基含有チオール化合物など)の存在下、通常のラジカル重合開始剤、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などの有機アゾ化合物等を用いて常温~100℃で、3~30時間重合を行うことにより、(E1)成分の分子鎖の末端に活性水素基を導入する。こうして得られる分子鎖の末端に水酸基、又は一級もしくは二級のアミノ基を有するアクリル系樹脂の分子量について厳密な意味での限定はないが、これがいたずらに大きすぎると(E2)のカルボン酸変性物との反応性が低下し、あるいは(E2)のカルボン酸変性物との反応により得られる(E)成分の溶融粘度が大きくなりすぎて、(A)成分及び(B)成分との混練操作が行い難くなるので、数平均分子量で10000~80000の範囲内にあるのが好ましい。(E)成分は(E1)成分の末端活性水素基と(E2)成分のカルボン酸無水残基との反応によって得られ、この反応は、例えば両成分を共通な溶媒であるトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物などに溶解し、室温~250℃の温度で0.5~100時間攪拌して反応させる、または押出機、ニーダーなどの溶融混練機中で170~300℃、滞留時間0.2~30分の溶融混練によって反応させることによりなす。かくして得られる(E1)成分と(E2)成分との反応混合物は、この中に(E)成分が30~100重量%、好ましくは50~100重量%含まれていさえすれば、そのまま使用することができる。

【0023】(E)成分の含有量は相溶化剤として十分な機能を発揮できる量であれば良いが、他の各成分に比べて(E)成分の製造コストがかかることから、その量は多くなりすぎない方がよく、(A)成分100重量部に対して0~50重量部の範囲で用いられる。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、増量、着色、補強等の目的で充填剤、顔料などの各種添加剤を任意に含有することができる。その例を示すならば、例えばアルミナ、タルク、カーボンブラック、マイカ、ゼオライト、ガラス繊維、炭素繊維、フェライト、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなど一般の充填剤や、染料、顔料、難燃剤、紫外線吸収剤、その他機能性添加剤として用いられる有機系、または無機系添加剤などである。またその添加量は一般に用いられる量の範囲であり、例えば全樹脂組成物100重量部に対して0.001~50重量部、または場合により、これ以上の量を用いることができる。

【0025】組成物を構成する成分の混合の方法は従来の慣用の方法で行うことができ、特に制限を受けるものではない。例えば通常の押出機、ニーダーなどの熔融混練機によって、熔融状態で混合する方法で行うことができる。またその際(A)、(B)、(C)、(D)、

(E)の各成分を同時に熔融混練してもよく、またあらかじめ任意の選択によって2者以上を熔融混練した物に対して残りの成分を熔融混練してもよい。樹脂温度は各原料樹脂が熔融流動する温度以上で、しかも劣化を起こさない範囲の温度で混練することが必要であり、具体的には150~300℃の範囲であるが、より好適には180~280℃で行われる。

#### 【0026】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例における部は重量部を表す。また各物性は次に示す方法によって求めた。

(1)酸価：0.1N-水酸化カリウムエタノール溶液にて直接滴定する。

(2)アミノ価：0.01N-塩酸メタノール溶液にて直接滴定する。

(3)引張物性試験：JISK-7113に準拠、2号試験片を用いて測定する。

(4)硬度：ASTM D-2240、またはJISK-6301に準拠して測定する。

(5)外観特性：射出成形による11cm×11cmの平板表面の肌荒れ、曇りなどを目視して評価する。

(6)耐候性試験：ウェザリング試験機にて100時間暴露し、外観の目視、引張破断強度の保持率を評価する。

【0027】なお、本実施例においてポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、炭化水素系柔軟化剤は以下に述べる市販品を使用した。また芳香族ビニル単量体からなるブロックとイソブレン及び/又はブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物は、以下に述べるようにして製造した。

ポリオレフィン系樹脂：三菱油化製ノーブレンMA-3 (ポリプロピレンホモポリマー)

アクリル系樹脂：クラレ製パラベットG-1000 (メタクリル樹脂)

炭化水素柔軟化剤：出光興産製ダイアナプロセスPW-90 (パラフィン系オイル)

熱可塑性ブロック共重合体の水添物(1)の製造：攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム11部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後にスチレン60部を連続的に仕込んで8時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を25部加えて15kg/cm<sup>2</sup>の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物

をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して熱可塑性ブロック共重合体の水添物(1)を得た。NMRの分析より、スチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック共重合体であり、スチレン含有量は30.3%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は8,300、イソブレンブロックの数平均分子量は38,500、全体の数平均分子量は55,000であった。ヨウ素価による水添率は95.6%であった。

熱可塑性ブロック共重合体の水添物(2)の製造：攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン12.5部を連続的に仕込み、次いでイソブレン100部を連続的に仕込み、その後にスチレン12.5部を連続的に仕込んで10時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を10部加えて15kg/cm<sup>2</sup>の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して熱可塑性ブロック共重合体の水添物(3)を得た。NMRの分析により、スチレン-イソブレン-スチレンのトリブロック共重合体であり、スチレン含有量は20.4%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は20,200、イソブレンブロックの数平均分子量は155,700、全体の数平均分子量は196,100であった。ヨウ素価による水添率は97.8%であった。

【0028】次に、本発明に用いる側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する熱可塑性ブロック共重合体の水添物(以下、グラフト共重合体と表記する)は、以下のようにして製造した。

分子鎖の末端にアミノ基を有するアクリル重合体(1)の製造：攪拌機と滴下漏斗の付属した耐圧反応容器に酢酸エチル300部を仕込み、次いで2-アミノエタノール6.2部、メタクリル酸メチル200部、アゾビスイソブチロニトリル9.9部を順次仕込んで70℃に昇温、10時間重合を行った。得られた重合液をn-ヘキサン中に滴下し、沈殿物を濾別、減圧乾燥して分子の末端にアミノ基を有するポリメタクリル酸メチルを得た。GPCによる分子量は38,400、アミノ価によるアミノ基含有量は1分子当り1.21個であった。

カルボン酸変性熱可塑性ブロック共重合体の水添物

(1)の製造：攪拌機の付属した耐圧反応容器中にキシレン30部、熱可塑性ブロック共重合体の水添物(1)を300部、無水マレイン酸8部を仕込み、230℃で20時間反応させた。得られた反応物を120℃、24時間減圧乾燥し、溶媒、未反応無水マレイン酸を除去してカルボン酸変性熱可塑性ブロック共重合体の水添物を得た。酸価による無水マレイン酸付加量は2.17部で

あった。

グラフト共重合体(1)の製造:分子鎖の末端にアミノ基を有するアクリル重合体100部、カルボン酸変性熱可塑性ブロック共重合体の水添物(1)100部をミキサーにて均一に混合し、窒素雰囲気下、230℃、300rpmの2軸押出機中に供給、反応を行った。溶媒分別による反応率は85.5%であった。

実施例1~6、比較例1~5

ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、熱可塑性ブロック共重合体の水添物、及び炭化水素系柔軟化剤、グラフト共重合体をミキサーにて表3に示す組成で混合し、窒素雰囲気下、200℃、200rpmの2軸押出機中に供給、熔融混合した。得られた混合物を射出成形機で各種試験片に成形して測定した物性を表1に示す。

【0029】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5
(A) ポリオレフィン (部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 熱可塑性ブロック 共重合体(部)	200	200	200	200	400	200	200	175	175	200	200
(C) アクリル樹脂 (部)	100	200	100	0	0	0	100	75	75	0	0
(D) 炭化水素系 柔軟化剤(部)	0	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100
(E) 相溶化剤 (部)	0	0	0	0	0	0	0	50	50	0	0
(B) 熱可塑性ブロック 共重合体(種類)	1	1	2	1	1	2	1	1	2	1	2
(E) 相溶化剤 (種類)	-	-	-	-	-	-	-	1	1	-	-
100%弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	90	104	117	48	33	50	80	94	102	25	24
引張破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	190	210	225	200	190	240	140	155	190	110	100
引張破断伸び (%)	230	270	300	600	550	860	320	410	480	480	880
硬度 (JIS硬度-A)	88	90	94	82	80	88	84	84	88	76	72
成形片外観評価	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	△
鉛筆擦傷性	2H	H	2H	B	2B	2B	H	H	H	2B	3B
耐候性 外観の変化 強度保持率 (%)	○	○	○	○	△	△	○	○	○	×	△
成形片外観評価...	○	>	>	>	>	>	○	>	>	>	×

外観の変化... 変化なし 曇りあり 曇り大  
良好 曇りあり 曇り大

【0030】

【発明の効果】実施例の結果から明かなように、本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、熱可塑性ブロック共重合体の水添物、及び炭化水素系柔軟

化剤、グラフト共重合体を配合することにより、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な熱可塑性樹脂組成物が提供される。